

Title	Phosgenの光化学的生成に就て
Author(s)	市川, 禎治
Citation	物理化学の進歩 (1930), 4(2): 87-106
Issue Date	1930-08-23
URL	http://hdl.handle.net/2433/45891
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

Phosgen の光化學的生成に就て

市 川 禎 治

Phosgen (COCl_2) の光化學的生成は先きに私が本誌上に報告したる鹽化水素の光化學的生成と共に鹽素の光化學反應の最も著明なるものの一つである。1927 年頃迄のこの問題に關する研究は決して尠くないがそれ等の間には未だ統一ある論議の見るべきものなく本問題に關する吾々の知識は到底鹽化水素のそれに及ぶべくも無かつた。然るに Bodenstein が 1927 年に到りて、彼及び共同研究者が爲せる種々の研究を一括して改めて本問題に關する第一報として *Zeit. Phys. Chem.* 誌上に發表し、引續き昨年¹⁾の第四報迄の大部の研究を遂げ、吾々に色々の新知識を提出して居る。而してその間本問題に關する研究は他に殆んどこれを發見しない。筆者の調べた所では僅かに Cathala (1927—1928) の研究があるが本問題の大體を窺ふには Bodenstein 等の研究を起載することで充分であると信ずる。以下その研究の極めて大要を紹介することにする。

先づ用ひた瓦斯 (CO 及び Cl_2) は吾々が實驗室で作る方法と大差なく、即ち Cl_2 は電解によりて得。これを濃厚硫酸の上に貯へる。又 CO は蟻酸と濃厚硫酸より作り、これを KOH 及びピロガロールの濃厚水溶液で洗ひ最後に特種の器に貯へ、瓦斯中に含まるゝ微量の酸素は熱せられたる炭素線の接觸作用によりて CO と結合して CO_2 となりて除かるゝ仕組である。

反應器は多くの場合圓筒形の長いものを用ひ、これに主々の割合に成分瓦斯を混じて光をあて、その際生ずる壓の變化を螺旋壓力計によ

(88)

(市川碩治) Phosgen の光化学的生成に就て

りて計り、これによつて反應速度を計算して居る。光源としては主として Nitral lamp を用ひて居る。

酸素を混する時は後に述べる様な phosgen の生成に向つて阻止的影響を有する故に努めてこれを避くる必要がある。酸素を混ぜぬ瓦斯混合物に光をあてゝ反應速度を計算せるに、成分瓦斯を當量にとれる時は

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2]^2 \dots\dots\dots (1)$$

なる式に従ふことを知つた、次に成分瓦斯の割合が異なる時は

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k[\text{Cl}_2]^{3/2} [\text{CO}]^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

に従ひ、又光のエネルギーは次の形で式に入つて來ることを實驗的に見出した。即ち

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k \sqrt{J_{\text{abs}} [\text{CO}]} [\text{Cl}_2] \dots\dots\dots (3)$$

J_{abs} は反應系に吸収されたる光の量を示すものである。著者等 (Bodenstein 及び Plant) はさきに Phosgen の熱生成に関する研究を行ひ、その際反應速度式として全く (2) 式と同形のものを得て居る。故に著者等は光化学的生成も熱生成の暗黒反應も必ずやその間に密接なる關係の存することを想像し、著者等が先きに擧げたる暗黒反應の機構を少しく變へて光化學反應の場合次の如き機構を提出して居る。

- 1) $\text{Cl}_2 + h\nu = \text{Cl}_2' \dots\dots\dots k_1$
- 2) $\text{Cl}_2' + \text{CO} = \text{CO}' + \text{Cl}_2 \dots\dots\dots k_2$
- 3) $\text{Cl}_2' = 2\text{Cl} \dots\dots\dots k_3$
- 4) $\text{Cl} + \text{Cl}_2 = \text{Cl}_3 \dots\dots\dots k_4$
- 5) $\text{Cl}_3 + \text{CO} = \text{COCl}_2 + \text{Cl} \dots\dots\dots k_5$



この機構を基として、著者等は結局

$$+\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = \frac{k_4 k_5 \sqrt{k_1 k_3}}{k_6 \sqrt{k_7 k_2}} = \sqrt{J_{\text{abOCSO}} \cdot [\text{Cl}_2]}$$

なる式を導いて居る。尙種々の推定及び暗黒反應に關する研究の助けによりて、反應速度の絶對値を上記の式より計算して居るか、計算値は實驗値とよく一致して居る。又吸收されたる光のエネルギーを豫め鹽素を感光剤とするオゾンの分解 (Bonhoeffer の研究によれば一量子につき二分子のオゾンが分解する) によりて定め、これと同量の鹽素を用ひて實驗を行ひ、phosgen 生成の量子生成率を決定して居るが $7.3 - 3.0 \cdot 10^3$ といふ結果を得た。

反應速度と温度との關係

更らに上述の機構の内何れの反應が温度に關係あるやを見る爲に上記の反應速度式を次の如く書きかへる。

$$+\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = \frac{k_4}{k_6} \cdot \sqrt{k_3} \left([\text{CO}]^{1/2} \cdot [\text{Cl}_2] \cdot \sqrt{k_1} \sqrt{J_{\text{abs}}} \cdot \frac{k_5}{\sqrt{k_2 k_7}} \right)$$

この式に於て括弧内は温度に無關係、 k_3 も HI, HBr 等の實例より見て温度に關係なしとして差支へなく結局 $\frac{k_4}{k_6}$ のみが残る。 $\frac{k_4}{k_6}$ は上述の機構より見て明かなる如く



なる反應の平衡恒數である。然してこの反應は左より右に 2500 cal の發熱反應である。故に

$$\frac{d \ln \frac{k_4}{k_6}}{dT} = \frac{2500}{RT^2}$$

従つて全反應速度恒數 k に向つては

(90)

(市川積治) Phosgen の光化學的生成に就て

$$\log k = \frac{2500}{4.571T} + \text{const} \sqrt{T}$$

となり温度の上昇と共に多少下り氣味となる。實際の反應に於ては

T =	283°	293	303	311
k =	5.3	5.1	4.7	4.4

となつて居り、

$$\log k = \frac{1210}{4.571T} + 0.115\sqrt{T}$$

より計算した k の値は上記の各温度に於て $k=5.5, 5.1, 4.7, 4.4$ となり上記の實驗値と極めてよき一致を示す。而して 1210 と 2500 との相違はかゝる測定に於ては有りがちなことであり大體上述の推定の正しきを知る。

酸素の影響

本反應に及ぼす酸素の影響に関する詳細なる研究は主として Bodenstein 及び Schmaecher の研究(第二報)に負ふものである。著者等は最初暗黒反應に對する酸素の影響を見たが、 $156 \pm 3^\circ$ 位の温度に於ては酸素は殆んど影響なきことを確めた後光化學反應と酸素との關係に従事したのである。

phosgen の光化學的生成に於ては明かに酸素が phosgen 生成に向つて阻止的作用を有し、その際 CO_2 の生成を見ることは從來の研究によりて明かであるが、この鹽素を感光劑とする CO と O_2 との反應が、 COCl_2 の生成と同時に起るか、或は COCl_2 の生成に先つて起るか、或は又 COCl_2 の生成が終りて後初めて起るかは從來の研究では一切不明であつた。Schmaecher はこれを確むる目的を以て一方に從來の如く壓の變化を測定すると同時に他方に於て König, Marten の Photometer を用ひて鹽素の濃度の變化をその吸收率 (Extinction) の變化より決定することを試

みた。即ち Photometer の光源としては一定の光度を有する明藍の光線を用ひ、一定の容器に鹽素を種々の濃度に充しこれ等の吸収率を定めて置き次に實際の反應を行ひ時々吸収率を測り、前者と比較することによりて鹽素の濃度の變化を定めんとしたのである。この際用ひられた反應器は直径 2.5 cm, 長さ約 1 メートル、容量約 535 cm³ のものを用ひた。

温度 21°C に於て Cl₂ = 297 m.m., CO = 297 m.m., O₂ = 95.4 m.m. Hg の瓦斯混合物に就て上記の方法によりて實驗せし結果は鹽素の濃度は殆んど變化なく専ら CO₂ の生成が起つて居ることを知つた。故に常温に於ては Cl₂ の量が餘り大でなく、O₂ の量が相當大である時は Cl₂ を感光劑とする CO と O₂ との反應即 CO₂ の生成が専ら行はれ従つて壓の變化のみによりてこの反應の速度を決定することが出来ることになる。

この反應にもインダクションの現象があつて、その原因は主として鹽素と共に混入する他の不純物に在ることを知つた。故に著者等は先づ CO と Cl₂ とを混じてこれに暫く光をあてゝインダクションを防いだ。Bütelisch はこの反應には CO₂ は無關係であることを確め著者は COCl₂ も無關係であることを見、又 O₂ も約 100 m.m. 以上になる時は最早や反應速度に關係なきことを確めたがこの場合反應速度式は

$$\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k[\text{Cl}_2]^{0.71} [\text{CO}]^{1/2}$$

で表れる事を見出した。然し乍ら Cl₂ の量が 50 m.m. より大なる時は CO₂ と同時に COCl₂ も出来るが、例へば Cl₂ = CO = 300 m.m., O₂ = 200 m.m. の混合瓦斯をとるもその際生成される COCl₂ の量は 8 m.m. に過ぎない。故にかゝる場合も尙 $-\frac{dp}{dt}$ によりて CO₂ 生成の反應速度を計算して大した誤差はない。尙 O₂ の濃度が 100 m.m. 以下に下れる場合でも反

(92)

(市川頼治) Phosgen の光化学的生成に就て

應速度は O_2 の濃度に比例して小さくはならず速度恒数を O_2 の濃度で割りたるもの即ち $k/[O_2]$ は $[O_2]$ の減少と共に増大する傾向を有す。又 CO と Cl_2 との濃度を相互的に種々變へるも O_2 の濃度が常に相當大である時は反感速度は、

$$\frac{dx}{dt} = k[CO]^{1/2}[Cl_2]^{0.71}$$

で現されることを知つた。尙 $[Cl_2]$ は反應を通じて殆んど變化なき故に

$$\frac{dx}{dt} = k_c[CO]^{1/2}$$

この k_c の値は酸素の 80—90% が反應に入る迄はよき恒数を與へて居る。

光の強さと反應速度との關係を見る爲に著者は異なる三つの光りの強さの下に同條件の瓦斯混合物の反應速度を測り次に各々の強さをスクリーンを用ひてその $1/2$ にして再び反應速度を測り兩者の比を求めた處

$$\frac{5.00}{1.66} = 3.0, \quad \frac{4.26}{1.56} = 2.69, \quad \frac{2.39}{0.90} = 2.66$$

となつた。最後の二つの値はよく一致して居りその平均は 2.68 となる。故に

$$4^x = 2.68 \quad \text{即} \quad x = 0.71$$

故に
$$\frac{dx}{dt} = k_{Iabs}^{0.71}[CO]^{1/2}$$

然るに $I_{abs} = kI_0[Cl_2]$ であるから $\frac{dx}{dt} = k[Cl_2]^{0.71}[CO]^{1/2}$ 故に同一の強

さの光では

$$\frac{dx}{dt} = k_c[CO]^{1/2} \quad \text{となるべきである。}$$

而して種々の實驗(光の強さは同一)によりて得られたる k_2 を $[\text{Cl}_2]^{0.71}$ で割りたるものは事實上よき恒数を與へて居る。

上述のことより明かなる如く CO_2 の生成は全く鹽素を感光剤とする反應であり酸素は COCl_2 の生成に向つて非常に強い毒作用を有することが判るのである。尙著者等はこの反應の量子生成率を求めて居るが一量子につき約 1000 分子の CO_2 が生成されることが判つた。即ち本反應も亦一つの連鎖機構を有するものである。Bodenstein 及び Rollefson 等の研究を綜合すれば反應機構は大體次の如くである。

- 1) $\text{Cl}_2 + h\nu = 2\text{Cl}$
- 2) $\begin{cases} \text{CO} + \text{Cl} = \text{COCl} \cdots \cdots \cdots \text{Bodenstein} \\ \text{CO} + \text{Cl} + \text{Cl}_2 = \text{COCl} + \text{Cl}_2' \cdots \cdots \cdots \text{Rollefson} \end{cases}$
- 3) $\text{COCl} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{Cl}$
- 4) $\text{ClO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{Cl}$

Rollefson の機構に於ては COCl がその儘の形で安定なる爲には CO と Cl とが衝突した處へ更に第三の物質が衝突して過剰のエネルギーを取り去るを要とするものでその第三の物質として鹽素分子を考へたものである。而して Cl_2' は兎に角エネルギーに富める鹽素分子である。

最後にこの反應は温度を高くする時は漸次起り難くなり 250° 附近よりは全くその跡を斷つのである。即ちこの温度では O_2 は最早や COCl_2 の光化学的生成に向つて毒作用を有しない。

水の影響

HCl の光化学的生成に於ては水の存在が極めて重要な役目を演ずることは周知の事實である。本反應に於ても水が如何なる作用を有するかは極めて興味ある問題であるが遺憾乍ら從來の研究中に未

(94)

(市川禎治) Phosgen の光化学的生成に就て

だこの點に關する詳細なる實驗を發見しない。唯 Bodenstein 及び T. Onoda が多少この點に關係ある研究を發表して居るに止る。

從來の研究によれば先きに述べた様に常溫に於ける應速度式は

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \sqrt{Iabs} [\text{CO}] [\text{Cl}_2]$$

であるが、300°C 附近(約 270° 以上)に於ては

$$\frac{dx}{dt} = k_2 [\text{Cl}_2]^2 \cdot [\text{CO}] = k_2 Iabs [\text{Cl}_2] [\text{CO}] \dots \dots \dots (4)$$

で示される。而して既述の如くこの溫度に於ては O₂ は反應速度に最早や影響を與へない。然るに 270° 以上に於て瓦斯混合物に光をあて、(4)式で求めた速度恒數 k₂ の値は第一表の示す如く初めの 1 時間

第 一 表

溫度 302°. 1.4 m.m. ノ水ヲ混ジテ直チニ曝寫

Δt(分)	Cl ₂	CO	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	k ₂ 10 ⁷
—	302.1	300.1	—	—
1	286.7	284.7	30.8	13.1
1	259.4	257.4	23.8	13.8
2	228.9	226.9	18.6	15.7
2	197.7	195.7	12.6	16.5
2	175.7	173.7	9.4	17.5
2	159.0	157.0	7.3	18.3
3	143.4	141.4	5.57	19.1
3	128.2	126.2	4.53	21.8
3	116.9	114.9	3.03	19.3
4	108.6	106.6	2.47	19.7
7	98.2	96.2	1.93	20.8
5	88.1	86.1	1.32	19.7
5	82.3	80.3	1.02	18.3
10	76.3	74.3	0.66	15.7
10	71.7	69.1	0.25	6.9
21	69.1	67.1	0.24	3.8

—(紹介)—

30分位の間は恒数を與へず大なる値をとるがそれ以後に於ては3.8位の値を保ち、又第二表の示す如く、初めは k_2 の値は一定せず漸次下り氣

第 二 表
温 度 302°

Δt (分)	Cl_2	CO	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_2 \cdot 10^7$
0	302.3	302.1	—	—
1	291.2	291.0	22.2	9.00
1.5	267.2	267.0	16.67	8.54
3	241.3	241.1	8.67	6.06
3.5 時間暗黒 = 放置ス				
1	216.7	216.5	3.3	3.25
2	212.1	212.1	2.7	2.85
2	206.9	206.9	2.5	2.82
2	202.1	202.1	2.35	2.84
2	197.6	197.6	2.15	1.78
3	192.8	192.6	1.9	2.65
3	182.2	182.0	1.73	2.64
3	177.4	174.2	1.63	2.74

味であるが中途に於てある時間暗黒に放置し再び曝寫する時は k_2 はその値に於て非常に小になつて居るが、よき恒数を與ふるに至るのである。この様な實驗は Bodenstein 及び Onoda によりて數多行はれて居るが何れも同様な結果を示して居る。彼等はこの現象はかゝる高温に於ては生成されたる COCl_2 が瓦斯中に存在する微量の水によりて加水分解される ($\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$) 結果であるとなし、即ち微量の水はその爲に費され瓦斯が漸次乾燥されるゝことに由來するとなして居る。若し温度を 260° 以下例へば 255° 及び 234° で同様の實驗を試みた處上記の如き乾燥の現象は最早や見られなかつた。即ちこれ等の温度に於ては COCl_2 生成の光化學反應は尙非常に速かなるに反し、 COCl_2 の加水分解は非常に除々に行はるゝ結果乾燥の影響は急に

(96)

(市川勲治) Phosgen の光化学的生成に就て

現れないのであるとして居る。以上の事實より見れば水の存在は HCl の光化学的生成の場合と全く同様に反應速度を著しく増大する作用あるものゝ如くであるが著者等は水が反應機構に於て果して如何なる役割を有するやの點に就ては一言も述べて居ない。又加水分解の速度が著者等の説明する如く 274° と 255° との間に於て著しき相違がある様にも思はれず、單に上述の實驗の範圍内に於ては果して乾燥の影響なるや否やは斷言出来ないと思ふものである。水の影響に關しては尙今後の定性的或は定量的の詳細なる研究に待つべきものが多い。

phosgen の平衡に對する光の影響

COCl_2 生成の熱反應速度は Bodenstein 及び Plant,²³⁾ Christiansen²⁴⁾ の研究によれば(溫度 300°C)

$$\frac{dx}{dt} = k_4[\text{Cl}_2]^{3/2} \cdot [\text{CO}]^{1/2} \text{ (常溫の光化學反應速度式と同様)}$$

であるが同溫度に於ける光化學反應速度は既述の如く

$$\frac{dx}{dt} = k_2[\text{Cl}_2][\text{CO}]$$

二つの式を比較すると暗黒反應と光化學反應とは明かに異なる機構に支配さるゝ如く思はれ、從つて COCl_2 とその成分瓦斯との平衡關係も暗黒と光所と兩者に於て異なるかも知れないのである。然るに Weigert の研究によれば、 300° 以上に於て COCl_2 の生成及び分解二つ乍らその反應速度は光によりて増大せらるゝが最後の平衡點は暗所及び光所に於て變らないことを見出して居る。尙 Harteek によれば 90% が COCl_2 になりたる處に平衡點があつてその點は光所及び暗處に於て變りがない。これ等の實驗的事實を更らに確むる目的を以て Bodenstein 及び Oruda は研究を續けて居る。即ちこの問題を解決せん

には充分に高い温度に於ける實驗を強い光の影響下に於て充分に敏感なる壓力計を用ひて行ふの要がある。彼等はこの目的の爲に 1/100 *m.m.* Hg の壓の變化を正確に知り得る程度の石英硝子製の螺線マノメーターを用ひ、マノメーターの外部の壓は水銀の代りに Bromnaphthalin を用ひて計つた、(Bromnaphthalin 1*m.m.* = 0.116*m.m.* Hg at 0°C)

かくして得たる結果は約 50% の COCl_2 が出來た處で、平衡に達した、 COCl_2 の分解より得たる平衡も變る所がなかつた。温度 400° 以上に於て瓦斯混合物に光をあて、光の影響下に於ける COCl_2 生成の反應

第 三 表 (CoCl_2 の生成)
 $\text{Cl}_2 = 399.0$ $\text{CO} = 410.4$

Δt (分)	D/L	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_p \cdot 10^6$
0	—	809.4	—	—
44	D	800.3	0.207	68
40	L	781.0	0.460	156
45	D	773.7	0.182	68
32	L	764.0	0.303	128
31	D	758.5	0.177	81
25	L	751.5	0.280	136
23	D	747.8	0.160	82
38	L	738.9	0.234	123
826	D	670.0	0.083	71
⋮	⋮	⋮	平衡	D: 74 L: 135
80	D	633.4		
63	L	630.5		
57	L	630.1		
153	L	628.0		
355	D	628.6		
3960	D	628.6		
990	D	628.6		
105	L	626.0		
120	L	623.2		
150	L	623.2		
2460	D	628.6		

暗黒に於ける平衡。

光所に於ける平衡。

(98)

(市川頼治) Phosgen の光化学的生成に就て

第 四 表

(COCl₂ の分解) COCl₂ = 409

Δt(分)	D/L	P	$\frac{\Delta x}{\Delta t}$	$k_z \cdot 10^8$
0	—	409.0	—	—
150	D	417.0	0.059	58
39	L	424.6	0.172	158
39	D	428.8	0.107	65
13	L	431.2	0.15	104
43	D	436.1	0.123	67
43	L	444.1	0.190	92
20	D	448.4	0.148	68
22	L	455.2	0.309	132
37	D	461.6	0.173	71
26	L	469.8	0.315	124
40	D	476.8	0.175	67
35	L	486.9	0.288	108
20	D	490.0	0.155	58
78	L	498.7	0.112	42
∴	∴	∴		
35	D	613.0	平均 D: 65	
40	D	615.4	暗黒平衡 L: 120	
∴	∴	∴		
35	L	606.8		
904	D	615.3	暗黒平衡	
∴	∴	∴		
96	L	610.5		
100	L	608.5		
51	L	606.8	光所平衡	
55	L	606.8		

速度を測り次に光を消して暗黒反応による生成の反応速度を測り、これを次表(第三表及び第四表)の示す如く交互に繰返して遂に平衡に達する迄実験を行なつものである。而して壓の變化より測定せる反応速度は光化学反応及び暗黒反応共に次式

$$\frac{dx}{dt} = k_b(\text{Cl}_2)^{3/2}(\text{CO}) - k_d(\text{Cl}_2)^{1/2}(\text{COCl}_2)$$

で示さるべきであつて、 k_b は COCl₂ 生成の反応速度恒数 k_d は分解の

反應速度恒數を意味して居る。計算に於ては平衡恒數 $K=k_2/k_1$ なる關係を利用し、豫め次の實驗第五表)によりて K を定めて置いて k_1 或は

第 五 表

實驗番號	初 歴	終 歴	K
1	$\begin{cases} \text{Cl}_2 = 399 \\ \text{CO} = 410 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{Cl}_2 = 215 \\ \text{CO} = 206 \\ \text{COCl}_2 = 184 \end{cases}$	264
2	$\begin{cases} \text{Cl}_2 = 423 \\ \text{CO} = 411 \end{cases}$	$\begin{cases} \text{Cl}_2 = 209 \\ \text{CO} = 202 \\ \text{COCl}_2 = 201 \end{cases}$	200
3	$\text{COCl}_2 = 409$	$\begin{cases} \text{Cl}_2 = 201 \\ \text{CO} = 201 \\ \text{COCl}_2 = 208 \end{cases}$	$\frac{194}{\text{平均 } 216}$

k_2 の何れか一つを上 の式より求めることが出来る。

かくして得られたる k_1 も k_2 も實驗誤差(主として温度の不均一より来る)を考にとれば第三、第四表の示す如く大體恒數を與へて居る。而して光處に於ては暗處の約 2 倍の反應速度を有し、平衡點も兩者に於て變化なく、多少の相違が認めらるゝ様に見えるが殆んど實驗誤差の範圍内である。即ちこの實驗結果も Weigert の得たる結果以上に出でず全く同様の結果である。以上の實驗結果を通覽して判ることは 400° 以上に於ては COCl_2 生成の反應速度或は

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = k_2(\text{Cl}_2)^{3/2}[\text{CO}]$$

であつて暗處、光處に於て共通であるが唯 k_1 の値は後者が前者の約 2 倍であると云ふことである。この事は兩者に於てその反應機構は事實相類似せるものであるが反應速度の相違は後者に於ては反應の中間に於て出来る活性物質の量が著しく増大されることに原因するとして居る、即ちこの場合 Cl 原子の濃度が光處に於ては暗處に於けるよ

(100)

(市川敏治) Phosgen の光化学的生成に就て

りも著しく大となる故に反応速度が従つて大となるのであると考へて居る。上述の諸実験より判る如く COCl_2 の生成の反応速度或は温度によりて甚だ複雑なる變化を爲すものである。即ち

$$\text{常溫では } \frac{d(\text{COCl}_2)}{dt} = k[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]^{1/2} = kJ_{\text{abs}}^{1/2}[\text{Cl}_2][\text{CO}]^{1/2} \quad (\text{O}_2 \text{ の影響がある})$$

$$\text{約 } 200-300^\circ \text{ では } \frac{d(\text{COCl}_2)}{dt} = k[\text{Cl}_2][\text{CO}] = kJ_{\text{abs}}[\text{Cl}_2][\text{CO}] \quad \left(\begin{array}{l} \text{O}_2 \text{ の影響は暫次無} \\ \text{くなるが乾燥の作} \\ \text{用が表れる} \end{array} \right)$$

$$400^\circ \text{ 以上では } \frac{d(\text{COCl}_2)}{dt} = k[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]^{1/2} \quad (\text{常溫の光化学反応及び暗黒反応と同様の式})$$

壓力の影響

普通の壓力に於ける反応速度恒数は上述の如き値をとるが低壓に於ては如何になるか。從來著者等が行つた HBr 或は HI の生成の反應に於ては低壓に於ける反応速度は高壓の場合のそれに比して比較的大であつた。著者等はこの事實は全く中間生成物たる Br 原子或は I 原子の濃度は低壓に於ける方が却つて高壓に於けるよりも比較的大であること(即ち原子の結合の機會が高壓に於ける方が大であるから)に起因すると説明して居るが同様の現象は COCl_2 の場合にも認められないか。著者等はこれを確めんとして、比較的低壓の實驗を行つたのである。

然るに著者等の得たる實驗結果は豫期に反し、反應速度は低壓に於ては却つて小さくなつた。即ち第六表の示す如く次式

$$\frac{d(\text{COCl}_2)}{dt} = k\sqrt{J_{\text{abs}} \cdot [\text{CO}]} \cdot [\text{Cl}_2] = \kappa[\text{Cl}_2]^{3/2}[\text{CO}]^{1/2}$$

$$\therefore \kappa = - \frac{\frac{\Delta p}{\Delta t}}{p_{\text{Cl}_2}^{-3/2} \cdot p_{\text{CO}}^{-1/2}}$$

で計算せられたる κ の値は壓の減小と共に段々小となつて居る。尙

第 六 表

$\Delta t(\text{分})$	P	$p_{\text{Cl}_2}=p_{\text{CO}}$	$-\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$\kappa \cdot 10^4$
0	916	458	—	—
2	824	367	45.5	2.7
2	753	292	37.5	3.5
444.2 迄ポンプデヒン				
0	444.2	173.2	—	—
2	425.1	154.1	9.50	3.6
2	409.7	138.7	7.70	3.6
3	391.4	120.4	6.10	3.6
4	375.2	104.2	4.05	3.2
6	357.2	86.2	3.00	3.3
10	339.2	68.2	1.80	3.0
20	321.2	50.2	0.90	2.6
40	307.0	30.0	0.35	1.9

表に掲げたる例は $p_{\text{Cl}_2}=p_{\text{CO}}$ の場合であるが、この時は全圧 $P=p_{\text{Cl}_2}+p_{\text{CO}}=300$ の邊より κ の減小が初まるが、若し $p_{\text{Cl}_2}>p_{\text{CO}}$ ならば第七表の如

第 七 表

$\Delta t(\text{分})$	P	p_{Cl_2}	p_{CO}	$-\frac{\Delta p}{\Delta t}$	$\kappa \cdot 10^4$
0	914	638	277	—	—
3	768	492	151	49	2.5
514.1 迄ポンプデヒン					
0	514.1	325.1	91.2	—	—
1	498.0	309.0	75.1	16.1	3.1
1	484.7	295.8	61.8	13.3	3.2
1	474.1	285.1	51.2	10.6	2.9
1	464.7	275.8	41.8	9.4	2.9
2	451.1	262.1	33.2	6.8	2.7
4	436.3	247.3	13.4	3.7	2.0

く前述の時よりも早く減小が初まる。 $p_{\text{CO}}>p_{\text{Cl}_2}$ の時は $p_{\text{Cl}_2}=p_{\text{CO}}$ の時と殆んど變りはない。これ等の結果は如何に説明さるべきか。

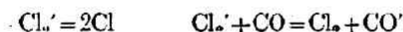
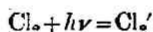
(102)

(市川敏治) Phosgen の光化学的生成に就て

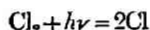
著者によれば比較的高壓に於ては中間生成物たる Cl—原子は瓦斯相に於て事實上専ら消失するが低壓に於てはこの他に Cl—原子は反應器の壁に達し其處に吸着され分子に結合して消失する故に反應速度は暫次減小を來すのであると説明されて居る。

反應機構

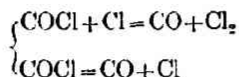
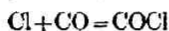
先きに本紹介の最初に掲げたる反應機構は比較的高壓の場合にはよくあてはまることは已に述べた通りである。然しその際反應速度式に於て CO の濃度が $[\text{CO}]^{1/2}$ で入り來ることを説明するに便利である爲に光の作用は



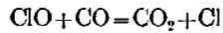
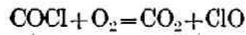
としたがこれは現今の光によるハロゲン元素の解離の考よりすれば妥當を缺ぐものである。即ち著者等が用いたスペクトルの範囲内では光の吸収と鹽素分子の解離とは同時に起るべきものであつて光の作用は



であらさるべきである。然らば反應速度式に達すべく光の作用を如何に説明すべきか。著者によれば瓦斯相に於ける Cl—原子の結合は全く CO の有する特種なる作用によるもので次の機構によるものである。



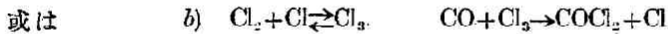
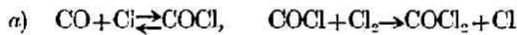
然し乍ら酸素の存在に於ては Cl—原子の結合よりも次の反應がより可能であるとして居る。



即ち今著者の全機構を記せば

- 1) $\text{Cl}_2 + h\nu = 2\text{Cl}$
- 2) $\text{CO} + \text{Cl} = \text{COCl}$
- 3) $\text{COCl} = \text{CO} + \text{Cl}$
- 4) $\text{CO} + \text{Cl} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2 + \text{Cl}$
- 5) $\text{COCl} + \text{Cl} = \text{CO} + \text{Cl}_2$

4) の反応は三次反応とするも可なれども又次の如く考ふるも差支へない。



上述の反応機構より

$$\frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 2[\text{Jabs}] - k_2[\text{CO}][\text{Cl}] + k_3[\text{COCl}] - k_4[\text{COCl}][\text{Cl}] \dots \dots \text{(I)}$$

$$\frac{d[\text{COCl}]}{dt} = k_2[\text{CO}][\text{Cl}] - k_3[\text{COCl}] - k_4[\text{COCl}][\text{Cl}] \dots \dots \text{(II)}$$

$$\therefore \frac{d[\text{Cl}]}{dt} + \frac{d[\text{COCl}]}{dt} = 2[\text{Jabs}] - 2k_4[\text{COCl}][\text{Cl}] \dots \dots \text{(III)}$$

(II)式より

$$\frac{[\text{CO}][\text{Cl}]}{[\text{COCl}]} = \frac{k_3}{k_2} \left\{ 1 + \frac{k_4[\text{COCl}][\text{Cl}] + \frac{d[\text{COCl}]}{dt}}{k_3[\text{COCl}]} \right\} \dots \dots \text{(IV)}$$

3) の反応速度が $[\text{COCl}]$ の時間的變化 $\left(\frac{d[\text{COCl}]}{dt} \right)$ 及び 5) の反応速度よりも大とすれば茲に事實上 $\text{CO} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{COCl}$ の平衡が成立して居るべきであつてこの場合 (IV) 式の括弧内の第二項は 1 に比して無視出来る。即ち

(104)

(市川祐治) Phosgen の光化学的生成に就て

$$\frac{[\text{CO}][\text{Cl}]}{[\text{COCl}]} \rightleftharpoons \frac{k_3}{k_2} = K_{\text{COCl}} \dots\dots\dots(\text{V})$$

(V) と (III) より

$$2(\text{Jabs}) - \left\{ \frac{d[\text{Cl}]}{dt} + \frac{d[\text{GOCl}]}{dt} \right\} = \frac{2k_4[\text{CO}][\text{Cl}]^2}{K_{\text{COCl}}} \dots\dots\dots(\text{VI})$$

著者はこゝで又全く空想的なる一つの假定を提出して居る。即ち反應が定常状態に入つた時に於ては中間生成物(この場合 Cl 及び COCl)の濃度の時間的變化は單位時間に單位容積内に吸收される光の量($h\nu$)の數に比して非常に小であるとするのである。然らば(VI)式に於て括弧内は $2(\text{Jabs})$ に比して無視出来る。故に

$$[\text{Cl}] = \sqrt{\frac{(\text{Jabs}) \cdot K_{\text{COCl}}}{k_2 \cdot [\text{CO}]}} \dots\dots\dots(\text{VII})$$

$$\text{又} \quad [\text{COCl}] = \sqrt{\frac{(\text{Jabs})[\text{CO}]}{k_2 \cdot K_{\text{COCl}}}} \dots\dots\dots(\text{VIII})$$

従つて COCl_2 の生成される反應速度は

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k_4[\text{CO}][\text{Cl}_2][\text{Cl}] = k_4 \sqrt{\frac{K_{\text{COCl}}}{k_2}} \cdot [\text{Jabs}]^{1/2} [\text{CO}]^{1/2} [\text{Cl}_2] \dots\dots\dots(\text{IX})$$

となり、實驗とよく一致する結果に到達することが出来るのみならず上述の如く的作用もよく説明することが出来る。尙 250° 以上では上述の反應機構 4) の反應は (b) の経過をとるものと思はる。従つて O_2 の作用は無くなると云つて居る。又約 300° 附近で反應速度が

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k'[\text{Jabs}][\text{CO}][\text{Cl}_2]$$

となり、 $[\text{Jabs}]$ に比例することは、瓦斯相中では Cl—原子の結合が殆んど起らざることを證明するもので結合は専ら容器壁の作用によるものである。而して壁面の作用の活性度の減退によりて反應速度は漸次下降するものとなし、著者等が先きに提示せる所謂乾燥説を修正し

て居る。然し乍ら接觸表面(壁面)の平衡が達せらるゝに著者等の行へる實驗(第二表参照)の如く長時間(速度恒數が一定になる迄の時間)を要するや否やは疑問であつて、水の影響に關する詳細なる研究のなき限り筆者の俄かに肯定し能はざる處である。

最近 S. Lenher 及び Rollefson は先きの Bodenstein の機構によく類似せる一つの機構を提出して居る。

- 1) $\text{Cl}_2 + h\nu = 2\text{Cl}$
- 2) $\text{CO} + \text{Cl} + \text{Cl}_2 = \text{COCl} + \text{Cl}_2'$
- 3) $\text{COCl} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2 + \text{Cl}$
- 4) $\text{COCl} + \text{Cl} = \text{CO} + \text{Cl}_2$

この機構と Bodenstein のそれとの重要な相違は 2) の反應に於て、CO と Cl との衝突によりて出来る COCl は第三の Cl_2 と衝突してその有するエネルギーの一部分を失ひて初めて安定なる存在を保ち得ると爲すに在る。著者はこの機構によりてよく實驗と一致する反應速度式を誘導し得ることを説明し、且つその誘導の過程に於て設けられたる假説の妙きの故を以て Bodenstein の機構に優れることに言及して居る。筆者は Bodenstein が Cl 一原子の直接の衝突によりてその結合が起らず、CO の助けによりて初めて可能であるとしたる如く、CO と Cl とよりの COCl の生成も Cl_2 の助けを必要としたる Rollefson 等の機構は極めて妥當であると信するものである。兎に角兩機構は非常によく類似し、Bodenstein のとれる假定にして確實性さへあれば單にその數の多少によりて優劣は決せらるべきであるまい。先きに Bodenstein のあげたる彼の所謂全く空想的なる假定と雖も筆者が本誌上に發表したるの光化学的生成の研究結果より見て微量の水の如き第三者の存在を肯定すれば強ち空想的とのみ解することは出来ない*

(106)

(市川禎治) Phosgen の光化学的生成に就て

以上を通覧すれば Bodenstein 等の研究は誠に多方面よりの検討であつて、よく反應の諸相を捉へて居ることを知る。唯本反應と水との間の關係は遺憾乍ら未だ鮮明でない。上述の如く Bodenstein の所謂空想的假定も H_2 と Cl_2 との反應に於ける水の如き存在を許せばよく事實と一致するかも知れぬ。筆者はこれ等の點に關して確定的研究のなき限り、未だ本反應は解決せざるものと思惟せざるを得ない。要するに本反應の解決は尙將來の研究に待つべきものが頗る多い。

文 献

- 1) M. Bodenstein, Zeit. phys. Chem., 130, 422 (1927) 第一報
 H. J. Schmacher, ibid, 129, 241 (1927) 第二報
 M. Bodenstein u. T. Onoda, ibid, 131, 173 (1928) 第三報
 M. Bodenstein, S. Lenher u. C. Wagner, ibid, (B) 3, 459 (1929) 第四報
- 2) M. Bodenstein u. H. Plant, ibid, 110, 399 (1924)
- 3) J. A. Christiansen, ibid, 103, 99 (1922)
- 4) 本誌第三卷, 紹介, 155「アルカリとハロゲンとの反應に就て」を参照

* 本誌第四卷(原) 23 第八圖 P_E の曲線より明かなる如く第一次反應速度は曝露時間と共に暫次減小し遂にある一定の非常に小なる値に達して止む。第一次反應速度は光によりて新に生成される中間生成物の量に比例するものである故に、定常状態に於ては中間生成物の量の時間的變化は非常に小であるといふことが出来る。即ちある意味に於て Bodenstein の假定に多少の實驗的根據を與へたるものと嘗つてよいと思ふ。